

PATENTSCHRIFT Nr. 11045

KLASSE 451 GRUPPE 3/01 AKTENZEICHEN WP 451/27786

Schädlingsbekämpfungsmittel

Erfinder Dr. OTTO SEIPOLD, Bitterfeld
zugleich Dipl.-Chem. HANS-JOACHIM RENNER, Bitterfeld
Inhaber: Dr. JOHANNES WEISSFLOG, Zscherndorf b. Bitterfeld
Dr. HUBERT SCHNEIDER, Bitterfeld

Patentart: Deutsches Wirtschaftspatent

Patentiert in der Deutschen Demokratischen Republik ab 29. Dezember 1953

Tag der Ausgabe der Patentschrift: 2. Januar 1956

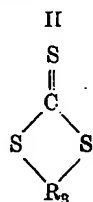
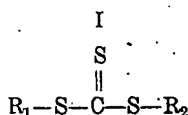
Die Erfindung betrifft Schädlingsbekämpfungsmittel in Form von Estern der Trithiokohlensäure. Die Verwendung von Salzen dieser Säure zur Bodenentseuchung und zur Vernichtung der Reblaus ist schon vorgeschlagen worden. Die Salze haben sich jedoch in der Praxis nicht bewährt, weil sie sehr leicht zersetzlich sind. Dadurch wird ihr insektizider und fungizider Wert so stark beeinträchtigt, daß eine Wirkung nur durch Anwendung in hohen Konzentrationen erzielt werden kann, was das Verfahren zu kostspielig und praktisch uninteressant macht, um so mehr als andere wirksamere Schädlingsbekämpfungsmittel entwickelt und mit Erfolg auf den Markt gebracht wurden.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß sich die Ester der Trithiokohlensäure der verschiedensten Zu-

sammensetzung schon bei Anwendung in geringer Konzentration zur Vernichtung von Insekten, Pilzen, Bakterien, Milben, in ganz besonderem Maße aber von Nematoden eignen und eine beachtliche Bereicherung guter und wirtschaftlicher Schädlingsbekämpfungsmittel bedeuten. Diese Ester sind gegenüber den Salzen der Trithiokohlensäure beständig und können in der üblichen Weise und in zweckentsprechender Konzentration als Spritz-, Gieß-, Stäube- oder Vernebelungsmittel unter Mitbenutzung von Lösungsmitteln bzw. von Trägerstoffen, aber auch durch Verdampfen oder Veräuchern wirksam gemacht werden. Ebenso ist es auch möglich und gegebenenfalls sogar von Vorteil, sie mit artgleichen oder mit Wirkstoffen anderer Konstitution, beispielsweise mit den bekannten DDT- oder Hexa-

mitteln, auch kupferhaltige Fungiziden, kombiniert anzuwenden. Die erfindungsgemäß vorgeschlagenen Verbindungen zeichnen sich dadurch besonders aus, daß sie schon in sehr verdünnten wäßrigen Lösungen gegen Nematoden unbedingt wirksam sind. Sie gewinnen dadurch eine schwerwiegende Bedeutung für die Sicherung des Kartoffel- und Rübenanbaues. Als ein weiterer Vorteil ist hervorzuheben, daß sie gegen Schädlinge verschiedenster Art gleichzeitig wirksam sind, so z. B. gegen Nematoden und Insekten oder gegen Insekten und Pilze u. a. m. Dabei ist ihre Wirkung auf Warmblüter gering; eine toxische Gefahr besteht also für dieselben nicht. Auch ein phytotoxischer Einfluß ist nicht beobachtet worden.

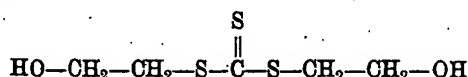
Die chemische Konstitution der erfindungsgemäß entwickelten Verbindungen wird durch die beiden folgenden allgemeinen Formeln ausgedrückt:



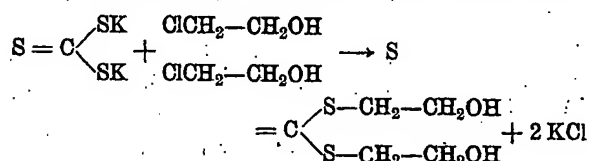
R_1 und R_2 in I können durch H-, Aryl-, Methyl-, Propyl-, Butyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl- und R_3 kann in II durch Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Äthyl-, Propyl- und Butyl- besetzt und die H-Atome sowohl in I als auch in II ganz oder teilweise durch Substituenten ersetzt sein. Von beiden Typen wurde eine große Reihe von Estern der Trithiokohlensäure hergestellt und geprüft, z. B. Diäthyltrithiokarbonat, β - β' -Dioxydiäthyltrithiokarbonat, Dibenzyltrithiokarbonat, 2,5-Dithia-cyclopentan-thion (1), 3-Methyl-2,5-dithia-cyclopentan-thion (1), 3-Oxymethyl-2,5-dithia-cyclopentan-thion (1), 3-Athoxy-2,5-dithia-cyclopentan-thion (1), 3-Cyan-2,5-dithia-cyclopentan-thion (1), 3-Ameisensäureäthylester-2,5-dithia-cyclopentan-thion (1), 2,6-Dithia-cyclohexan-thion (1), 4-Oxy-2,6-dithia-cyclohexan-thion (1), 2,7-Dithia-cycloheptan-thion (1), Diisopropyltrithiokarbonat, Dibutyltrithiokarbonat. Die meisten davon sind in der Literatur noch nicht beschrieben, und über die Wirkung und Anwendung dieser Ester als Schädlingsbekämpfungsmittel ist nichts bekannt.

Beispiele nach den Formeln I und II:

1. Beispiel nach I: β - β' -Dioxydiäthyltrithiokarbonat mit der Summenformel $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_3$ und der Strukturformel:



Dieser Ester entsteht aus Kaliumtrithiokarbonat und Äthylendihalogenhydrin gemäß der Reaktionsgleichung:

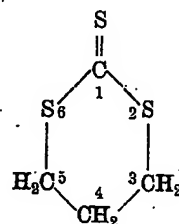


Etwa 90 Teile Kaliumtrithiokarbonat werden mit etwa 80 Teilen Äthylendichlorhydrin in Alkohol unter Rühren auf etwa 50° erwärmt, ohne weitere äußere Wärmezufuhr etwa bei dieser Temperatur gehalten und schließlich 1 Stunde am Rückfluß gekocht. Nach beendeter Reaktion wird noch heiß das ausgeschiedene KCl durch Filtrieren entfernt und die Lösung durch Destillation vom Alkohol befreit. Der zurückbleibende ölige Rückstand enthält die wirksame Verbindung und außerdem Nebenprodukte von nur geringer Wirkung. Durch Abkühlen auf 0° fällt die reine Verbindung in Form von gelben, fast geruchlosen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 35° liegt. Die Ausbeute beträgt etwa 50% der Theorie; sie kann noch erhöht werden, wenn an Stelle des Äthylendichlorhydrins das entsprechende Äthylendibromhydrin verwandt wird.

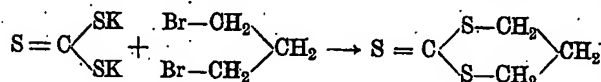
Die Prüfung dieser Verbindung auf ihre Wirksamkeit gegen Schädlinge ergab folgendes Resultat:

Dauerzysten der Rübennematoden, die 24 Stunden mit einer 0,025%igen wäßrigen Lösung der Verbindung behandelt wurden, brachten keine lebensfähigen Nematodenlarven mehr hervor. Eine 5%ige Verreibung der Verbindung mit Schiefermehl (entsprechend einer Aufwendung von 3g/m²) auf Kornkäfer aufgestäubt, schädigte dieselben so weit, daß sie zum größten Teil nach 24 Stunden bewegungslos waren bzw. sich in Rückenlage befanden. Stubenfliegen befanden sich bei dieser Behandlung schon nach 1½ Stunden, Essigfliegen und Küchenschaben nach 2 Stunden im gleichen Zustand.

2. Beispiel nach II: 2,6-Dithia-cyclohexan-thion (1) mit der Summenformel $\text{C}_4\text{H}_6\text{S}_3$ und der Strukturformel:



Die Verbindung entsteht nach der Reaktionsgleichung:



Etwa 90 Teilen Kaliumtrithiokarbonat werden in Alkohol bei Zimmertemperatur 100 Teile 1,3-Dibrompropan zugegeben und die exotherm verlaufende Reaktion bei mäßigem Kühlen in Gang gehalten. Nach Beendigung der Reaktion wird noch heiß das ausgeschiedene KBr durch Filtrieren entfernt.

Beim Abkühlen des Filtrates kristallisiert die Verbindung in Form von gelben Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 80° liegt. Die Ausbeute beträgt 75 bis 80% der Theorie.

Dieses Produkt wird fungizid und insektizid. So verhindert eine 0,03%ige Lösung desselben in Leitungswasser die Infektion von Sellerieblättern mit dem Pilz

Septoria apii (nach bekanntem Laboratoriumstest) und hemmt auch im Freiland die Entwicklung von Mehltau an Staudenrittersporn. Bei Anwendung desselben gegen Insekten wurde die gleiche Wirksamkeit festgestellt, wie sie in Beispiel 1 entsprechend der Konstitution nach I beschrieben ist.

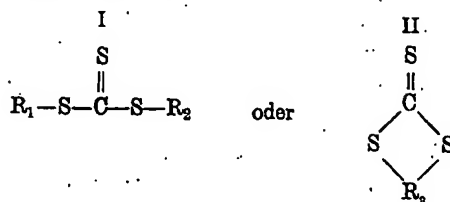
Eine andere Verbindung des Typs II, 2,5-Dithia-cyclopentan-thion (II), welche in analoger Weise aus Kaliumtrithiokarbonat und Äthylenchlorid (bzw. -bromid) hergestellt wurde, besitzt eine insektizide Wirkung, die sogar diejenige bekannter, in dieser Beziehung bisher als am besten geltender Mittel übertrifft. Das ist insofern von besonderer wirtschaftlicher Bedeutung, als für den Fall der neuerdings bei Insekten beobachteten Resistenzerscheinungen infolge von Gewöhnung auch an sehr wirksame Schädlingsbekämpfungsmittel noch ein anderes, mindestens ebenso hochwirksames Produkt zur Verfügung steht.

Die Aufzählung der genannten Verbindungen, ihre Herstellung und ihre Verwendung sind nur als Beispiel zu betrachten; die Erfindung bezieht sich aber auf alle Ester der Trithiokohlensäure.

Patentansprüche:

1. Schädlingsbekämpfungsmittel gegen Schädlinge, insbesondere Nematoden, dadurch gekennzeichnet, daß

sie aus Estern der Trithiokohlensäure nach den allgemeinen Formeln



bestehen, wobei R_1 und R_2 in I durch H-, Aryl-, Methyl-, Propyl-, Butyl-, Äthyl-, Propyl-, Butyl-, Äthyl-, Propyl- und Butyl- besetzt und die H-Atome sowohl in I als in II ganz oder teilweise durch Substituenten ersetzt sein können.

2. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Verbindungen nach den Formeln I und II, allein oder mit Wirkstoffen anderer Konstitution, beliebig kombiniert, zur Anwendung kommen.
3. Schädlingsbekämpfungsmittel nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Spritz-, Gieß-, Stäube- oder Vernebelungsmittel unter Mitbenutzung von Lösungsmitteln bzw. von Trägerstoffen, aber auch durch Verdampfen oder Verräuchern angewandt werden.